

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-010871
(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl. C04B 35/80
C04B 35/573
// F01N 3/02

(21)Application number : 11-179220 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 25.06.1999 (72)Inventor : NAKAJIMA KEI HACHIROU

(54) PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE FIBER STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a porous silicon carbide fiber structure which has excellent heat resistance, excellent strength and excellent structure dimensional suitability and has excellent productivity.

SOLUTION: This method for producing a porous silicon carbide fiber structure having an apparent density of 0.05 to 1.0 g/cm³ comprises allowing a binder to exit in the fibers of a web which has a density of 3.0 to 3.2 g/cm³ or an oxygen content of ≤1 wt.%, and then sintering the silicon carbide fibers and the binder under a reduced pressure or in an inert gas atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-10871

(P2001-10871A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

テーマコート*(参考)

C 04 B 35/80

C 04 B 35/80

C 3 G 0 9 0

35/573

F 01 N 3/02

3 0 1 B 4 G 0 0 1

// F 01 N 3/02

3 0 1

C 04 B 35/56

1 0 1 U

35/80

K

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願平11-179220

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(22)出願日

平成11年6月25日(1999.6.25)

(72)発明者 中嶋 廣八郎

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

F ターム(参考) 3C090 AA02

4C001 BA02 BA03 BA04 BA13 BA14
BA22 BA73 BA78 BA86 BB02
BB03 BB04 BB13 BB14 BB22
BB73 BB86 BC11 BC15 BC16
BC32 BC46 BC47 BC54 BD02
BD07 BD13 BE33

(54)【発明の名称】 多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、強度、構造体の寸法適性に優れ、かつ生産性にも優れた多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法を提案することを課題とする。

【解決手段】 密度が3.0～3.2g/cm³または酸素含有量が1重量%以下である炭化ケイ素繊維からなるウェッブの繊維間に結合剤を存在させ、減圧下または不活性ガス雰囲気下で該炭化ケイ素繊維と該結合剤とを焼結させることを特徴とする、見かけ密度が0.05～1.0g/cm³である多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が $3.0 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ である炭化ケイ素繊維からなるウェップの繊維間に結合剤を存在させ、減圧下または不活性ガス雰囲気下で該炭化ケイ素繊維と該結合剤とを焼結させることを特徴とする、見かけ密度が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法。

【請求項2】 酸素含有量が1重量%以下である炭化ケイ素繊維からなるウェップの繊維間に結合剤を存在させ、減圧下または不活性ガス雰囲気下で該炭化ケイ素繊維と該結合剤とを焼結させることを特徴とする、見かけ密度が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法。

【請求項3】 該炭化ケイ素繊維が下記(A)～(B)の工程で製造された繊維であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の炭化ケイ素繊維構造体の製造方法。

(A) 繊維径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で、BET窒素吸着法による比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維と、ケイ素およびケイ素酸化物から選ばれた少なくとも1種のガスとを、減圧下もしくは不活性ガス雰囲気下で $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度条件下で反応させる工程。

(B) 前記工程で得られた繊維をホウ素化合物の存在下、不活性ガス雰囲気中において $1700^\circ\text{C} \sim 2100^\circ\text{C}$ で加熱処理する工程。

【請求項4】 結合剤が炭化ケイ素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアから選ばれる少なくとも1種を成分として含む請求項1～請求項3のいずれかに記載の炭化ケイ素繊維構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エンジンの廃棄ガスフィルター等の耐熱性フィルターとして使用でき、また、エンジン・燃焼炉など高温体の断熱材料等に適用できる多孔質炭化ケイ素繊維構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高熱環境に耐えるフィルターや断熱材料として使用できる多孔質セラミックスとして炭化ケイ素の使用が従来から研究されている。例えば、特開平7-172952号公報、特開平10-15323号公報には、炭化ケイ素粉末に他の素材を混合し、ハニカム状等の成形体に成形した後、高温で焼成する技術が開示されている。

【0003】 しかしながら、これらの技術では、大きな構造体を何度も焼成する必要があり、生産性という面で問題がある。また、セラミックスのマトリックス自体は多孔質でないので、ハニカムのような空隙構造を形成する必要がある。このような観点から、炭化ケイ素繊維から形成された多孔質のウェップを上記材料に使用することにより、前記した2つの欠点が解消できると考えられ

る。繊維から多孔質構造体を形成した場合には、その他、強度が強い、耐熱衝撃強度が強い、小さな細孔のものが製造しやすいなどの利点もある。

【0004】 本発明者らは、先に、特開平9-118566号公報において、比表面積が $100 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の繊維状活性炭からなる二次元もしくは三次元構造体を作製し、ついで該構造体を構成する繊維状活性炭と一酸化珪素ガスとを温度 $800^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ で反応させ、得られる炭化珪素繊維からなる二次元もしくは三次元の構造体に、有機珪素化合物を含有させた後、乾燥し、続いて 10^2 Pa 以下の真空中もしくは実質的に酸素を含まないガス雰囲気中で温度 $800^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ に加熱することで炭化珪素繊維構造体を得る方法を提案した。しかし、この方法でも、繊維をケイ素化する前に構造体を形成するため、反応による寸法変化という問題があり、また、強度の面でも充分なものとは言えない。なお、この技術に使用する炭化ケイ素繊維の製造方法は、同じく、本発明者らが先に提案した、特開平6-192917号公報記載の技術に基づいている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、耐熱性、強度、構造体の寸法適性に優れ、かつ生産性にも優れた多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法を提案することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。即ち、本発明の第1の発明は、「密度が $3.0 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ である炭化ケイ素繊維からなるウェップの繊維間に結合剤を存

在させ、減圧下または不活性ガス雰囲気下で該炭化ケイ素繊維と該結合剤とを焼結させることを特徴とする、見かけ密度が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法」である。

【0007】 本発明の第2の発明は、「酸素含有量が1重量%以下である炭化ケイ素繊維からなるウェップの繊維間に結合剤を存在させ、減圧下または不活性ガス雰囲気下で該炭化ケイ素繊維と該結合剤とを焼結させることを特徴とする、見かけ密度が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である多孔質炭化ケイ素繊維構造体の製造方法」である。

【0008】 本発明の第3の発明は、前記第1または第2の発明において、該炭化ケイ素繊維が下記(A)～(B)の工程で製造された繊維であることを特徴とする炭化ケイ素繊維構造体の製造方法である。

(A) 繊維径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で、BET窒素吸着法による比表面積が $700 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維と、ケイ素およびケイ素酸化物から選ばれた少なくとも1種のガスとを、減圧下もしくは不活性ガス雰囲気下で $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度条件下で反応させる工程。

(B) 前記工程で得られた繊維をホウ素化合物の存在

下、不活性ガス雰囲気中において1700°C~2100°Cで加熱処理する工程。

【0009】本発明の第4の発明は、前記第1~第3のいずれかの発明において、結合剤が炭化ケイ素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアから選ばれる少なくとも1種を成分として含むことを特徴とする炭化ケイ素繊維構造体の製造方法である。

【0010】本発明者らは、前記課題について、検討した結果、まず、炭化ケイ素繊維を製造し、つづいて該繊維で構造体を形成し、結合剤とともに焼結する方法が好ましいことを見出した。

【0011】所で、多孔質体ではないが、特開平6-179755号公報には、炭化ケイ素系短纖維がカルボシラン系重合体で接合されているような炭化ケイ素系短纖維プリフォームについて述べられており、このプリフォームを不活性ガス雰囲気中で200~1300°Cの範囲の温度に加熱して炭化ケイ素系短纖維を接合しているカルボシラン系重合体を無機化する方法が開示されている。また、特公平8-22782号公報には、セラミック短纖維とセラミック粉とを水系、非水系の液体中または溶融ワックス、溶融樹脂等の液体中で混合し、これを型などで所定の形状に成形した後、乾燥させて成形体を形成し、真空雰囲気内で、成形体中の空隙内の空気を除去した後、その成形体に液状のセラミック前駆体をガス圧等により含浸させると共に成形体を加熱して上記セラミック前駆体をセラミックスに転化させ、この含浸、加熱を数回繰り返した後、この成形体を熱間等方圧プレス等の高温・高圧下で焼結を行って成形体を緻密化させることを繊維強化セラミックスを得る方法について述べられている。

【0012】これらの技術を応用し、前記特開平6-192917号公報に記載の炭化ケイ素繊維からなるウェップ、あるいは、前記特開平6-179755号公報で使用している「ニカラロン」繊維、「ティラノ」繊維などを使用して、ウェップを形成し、結合剤と共に焼成したが、構造体の強度は充分でなく、また、焼成により寸法変化が見られた。そこで、更に、これらの欠点を改善すべく鋭意研究した結果、ウェップを形成する繊維自体について問題があることを発見し、本発明の完成に到達したものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明では、炭化ケイ素繊維からウェップを形成し、該ウェップの繊維間に結合剤を存在させ、高温で焼結させる。ここで、ウェップとは、不織布またはフェルトのような繊維が集合したシート状のものであり、繊維同士が結合剤で硬く結合した状態ではない。ウェップは円形、四角形などの2次元シートであっても良いし、ハニカム構造、波形形状、箱型形状など3次元的に成形されていても良い。また、ロールのように巻回されたものであっても良い。

【0014】本発明において、前記ウェップを形成する炭化ケイ素繊維は、密度が3.0~3.2g/cm³であるか、または、酸素含有量1重量%以下である必要がある。密度が3.0未満の繊維では、構造体と結合剤の焼結時に寸法が変化し易くなり、また、酸素含有量が1重量%を超えて多くなると、焼結時に酸化による重量減少を生じ、寸法変化、強度の面で好ましくない。

【0015】密度が3.0~3.2g/cm³であるか、または、酸素含有量1重量%である炭化ケイ素繊維は、一般の炭化ケイ素繊維を焼結助剤と共に加熱処理する方法によっても得られるが、繊維の生産性、繊維自体の強度の点で、以下に説明する方法で繊維を製造することが最も好ましい。

【0016】<好ましい炭化ケイ素繊維の製造方法>本発明に最も適した炭化ケイ素繊維は、活性炭素繊維と、ケイ素およびケイ素酸化物とを、反応させて（以下A工程と称することもある）製造された炭化ケイ素繊維を、更に、ホウ素化合物の存在下で、減圧下または不活性ガス雰囲気中において、1700°C~2100°Cで加熱して得られる。この工程を以下B工程と称することもある。B工程では、ホウ素化合物に加えて、更に、炭素化合物が存在していても良い。

【0017】以下、まずA工程から詳細に説明する。ケイ素およびケイ素酸化物と活性炭素繊維とを、反応させた繊維の製造法に関しては特許第2663819号公報に開示されている。即ち、繊維径が5~100μmで比表面積が100~2500m²/gの多孔質炭素繊維と一酸化ケイ素ガスとを、800~2000°Cで反応させる方法を用いることができる。

【0018】前記活性炭素繊維には、長さが0.1~50mmの短纖維、および実質的に長さの制限がない連続纖維（フィラメント、ヤーン等）を含包し、これらは紡績糸、モノフィラメント糸、マルチフィラメント糸などのいずれであってもよい。また、活性炭素繊維は、シート状体（フェルト、布など）或いはその他の三次元構造体（ハニカム、パイプ、三次元織物等）に形成されていてもよい。

【0019】前記活性炭素繊維は、BET窒素吸着法による比表面積が700~1500m²/gのものである。比表面積が700m²/g未満では、炭化ケイ素化反応工程において十分にケイ素化反応が進行せず、得られる繊維中に未反応の炭素が残存するため、結果として炭化ケイ素繊維の特徴を十分に発現しない。また、比表面積が1500m²/gを超えて大きい場合は、活性炭素化（賦活）工程における収率が低く不経済であるばかりでなく、活性炭素繊維としての強度が不足し、その結果、得られる炭化ケイ素化された繊維の強度も不十分になる。

【0020】前記の特性を有する本発明の方法に用いる活性炭素繊維は、公知の方法により製造される。有機物

質からなるプレカーサー繊維を活性炭素化する方法については、例えば特開平6-306710号公報に、化石燃料から得られるビッチを原料とする活性炭素繊維について記載されている。特に、活性炭繊維の短纖維を得ようとする場合は、予め所望の長さに紡糸された、或いは所望の長さに切断された前記プレカーサー繊維を活性炭素化するか、もしくはプレカーサー繊維を活性炭素化した後にこれを短纖維化する。

【0021】活性炭素繊維を予めシート状構造体（シート、ウェブ等）の形状に形成するには、例えば特開平2-255516号公報に開示されている様に、ビッチを溶融紡糸して連続（長）繊維とする工程と、この繊維を捕集、堆積させてウェブとする工程と、このシート状繊維集合体を不融化する工程と、不融化したシートを賦活する工程とを連続して行う方法を用いることができる。また、炭素繊維用プレカーサー繊維や炭素繊維を、乾式又は湿式によりフェルト状シートに形成し、これを活性炭素繊維化したもの、或いは、活性炭素繊維のステーブルをシート化したものを本発明に用いることができる。

【0022】一方、活性炭素繊維の三次元構造体は、前記のフェルトや布のような二次元構造体をコルゲート加工して巻いたもの、或いはハニカム状に加工したものなどを用いることができる。また、活性炭素繊維ないしそのプレカーサーのステーブルを水などに分散させたスラリーから、吸引法によりステーブルを多孔質の型に付着させて繊維構造体を得ることもできる。

【0023】A工程に用いられるケイ素およびケイ素酸化物から選ばれた少なくとも1種を含有するケイ素供給源としては、ケイ素と二酸化ケイ素の混合粉末、炭素と二酸化ケイ素の混合粉末、一酸化ケイ素などを挙げることができる。前記ケイ素およびケイ素酸化物の少なくとも1種と共に活性炭素繊維を1200～1500℃に加熱すると、ケイ素および/またはケイ素酸化物のガスが発生し、これらが活性炭素と反応して活性炭素繊維が炭化ケイ素繊維に変換される。

【0024】次にB工程で説明する。本発明に好適に用いられる炭化ケイ素繊維は、上記A工程で製造された炭化ケイ素繊維に対して、ホウ素化合物の存在下で、減圧下または不活性ガス雰囲気中において1700℃～2100℃で加熱処理を行う。ホウ素化合物としては、単体ホウ素、炭化ホウ素、ホウ酸などが好適に用いられる。これらを熱処理すべき炭化ケイ素繊維と共存させる方法としては、単体ホウ素や炭化ホウ素などの不溶性固体の場合は、0.1～10μm程度の粉末にして繊維に担持させる方法がある。この場合、繊維に粉末を固定するために適当なバインダーを用いることも差し支えない。ホウ酸などの可溶性ホウ素化合物の場合は、水などの適当な溶媒に溶かして溶液とし、繊維をこれに含浸する方法などを用いることができる。

【0025】この場合、好適なホウ素化合物の量は、被

熱処理炭化ケイ素繊維の重量を100部とした場合、単体ホウ素重量に換算して0.1～10部が適当である。共存させるホウ素の量が0.1部より少ないと、繊維を構成する炭化ケイ素粒子の焼結が進まないために、繊維の強度が高いものが得られず、結果として強度の高い繊維構造体が得られない。また、ホウ素の量が10部より多いと、炭化ケイ素粒子の粒成長が極端に抑制されて焼結が進まず、やはり結果として強度の高い繊維が得られない。ホウ素化合物に加えて、必要に応じて炭素化合物の存在下で炭化ケイ素繊維に対して熱処理を行うことができる。この炭素化合物を添加する公知の方法としては、カーボンブラックの様な微粉末状炭素を被熱処理炭化ケイ素繊維に担持させる方法や、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子化合物を適当な溶媒に溶かして被熱処理繊維をこれに含浸し、酸素の無い雰囲気で樹脂を炭化させる方法がある。この場合、好適な炭素化合物の量としては、炭素に換算してホウ素の量の0.1～2.0倍程度の重量の炭素を用いることが望ましい。

【0026】熱処理の際の不活性ガス雰囲気としては、アルゴンやヘリウム、窒素などを用いることができる。熱処理の温度は1700～2100℃が好適で、1900～2000℃がさらに好適である。熱処理温度が1700未満の場合、熱処理時間を長くとっても十分な効果が得られず、また、2100℃を超えると炭化ケイ素繊維の分解が著しくなり、繊維の強度が低下するので好ましくない。これらの熱処理温度へ到達する過程の昇温速度、あるいは熱処理を終えて冷却する際の降温速度は50～100℃/分が好適である。

【0027】本発明に使用する炭化ケイ素繊維は、密度が3.0～3.2g/cm³であるか、または、酸素含有量が1重量%以下である炭化ケイ素繊維であるが、前記の製造方法によれば、密度は3.0～3.2g/cm³であり、かつ、酸素含有量が1重量%以下となるので最も好ましい。

【0028】<構造体の成形>次に、構造体の成形について説明する。炭化ケイ素繊維がすでにフェルトのような二次元構造体あるいは三次元構造体をなしている場合は、直ちに構造体を構成している繊維同士を結合させる工程に進むことができるが、炭化ケイ素繊維が短纖維である場合これを構造体に成形する工程が必要である。

【0029】炭化ケイ素短纖維を構造体に成形する方法としては、公知の技術を使って行うことができる。即ち、湿式法としては炭化ケイ素短纖維を水などの適当な分散媒に分散させておき、必要に応じてパルプなどの補助材料を混合し、ワイヤー上で脱液を行って所望形状の二次元あるいは三次元の構造体を作ることができ。湿式法で本発明に特に好適な方法は、炭化ケイ素短纖維を含むスラリーをエンドレスのワイヤー上で脱水して連続のウェブを製造する抄紙法である。炭化ケイ素短纖維を二次元シートに成形する方法としては、上記の方

法以外に空気中に分散浮遊させた繊維を重力により落下させて所望の厚さになるまで堆積させる乾式法を用いることもできる。

【0030】本発明では、これらの方法などにより成形した炭化ケイ素繊維構造体を構成している繊維同士を耐熱性の結合剤で結合させる。耐熱性の結合剤としては、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニアなどの酸化物系の耐熱材料や、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウムなどの非酸化物系の耐熱材料を成分として含む結合剤、あるいは炭素、ホウ素などの高融点物質、またはチタン、ニッケル、ケイ素などの金属を成分として含む結合剤が挙げられる。また、例えば、炭化ケイ素結合剤に炭素及び／またはケイ素を混合するなど、前記結合剤を組み合わせて使用しても良い。

【0031】これらの結合剤を炭化ケイ素繊維構造体に付加する方法としては、公知の方法を用いることができる。即ち、材料の微粉末を適当な分散媒に分散させてスラリーにしたもの構造体に含浸させて、乾燥後これを焼成することで微粉末を焼結させて結合作用を発現させる方法を用いることができる。この場合、上記のスラリーに焼結を促進させる適当な助剤を選択して添加することも行われる。アルミナ、シリカ、ムライトなどの材料に対してはこの方法を用いることができる。また、金属アルコキシドを成分として含む材料を繊維構造体に含浸させて、アルコキシドを加水分解させた後、これを焼成して結合作用を発現させることもできる。金属アルコキシドの例としては、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシド、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウムのアルコキシド、あるいはチタンイソブロボキシドのようなチタンのアルコキシドを成分として含む材料をあげることができる。不活性雰囲気で焼成することで、セラミックス化する有機ケイ素高分子材料を溶融あるいは適当な溶媒に溶解して前記炭化ケイ素繊維構造体に含浸させることも可能である。このような有機ケイ素高分子化合物にはポリカルボシランやポリシリザンがある。

【0032】炭化ケイ素繊維構造体中の繊維と同じ材料である炭化ケイ素で結合させる方法としては、炭化ケイ素の焼結法として公知の方法を用いることができる。その一例が炭素とケイ素の反応によって炭化ケイ素を生成させる反応焼結法で、炭素源とケイ素の粉末を繊維構造体にスラリーで含浸させ、これを真空中もしくは不活性ガス雰囲気中でケイ素の融点以上、好ましくは1410°Cから1600°Cに加熱することで炭素とケイ素を反応させて炭化ケイ素を生成させ繊維同士を結合する方法である。この方法において、炭素源はカーボンブラックのような微粒子であることともフェノール樹脂の様な酸素の無い雰囲気で加熱することで炭素を生成する有機化合物であることも可能である。また、この方法において、ケ

イ素は繊維構造体に含浸させることなく、炭素のみを含む構造体を真空中もしくは不活性ガス雰囲気中で溶融したケイ素と接触させることも可能である。

【0033】また、炭化ケイ素の焼結法として公知な常圧焼結法を上記の繊維構造体に適用する場合には、炭化ケイ素の粉末と、ホウ素および炭素からなる焼結助剤を混合したスラリーを繊維構造体に含浸し、乾燥後これを不活性雰囲気中1700～2100°Cで焼成することで構造体中の繊維同士を結合させることができる。好ましいホウ素および炭素の量は、共に炭化ケイ素粉末の重量に対して1～5%である。

【0034】以上述べたような結合剤には、常に骨材として適当な耐熱性の材料の粉末を添加することができる。即ち、炭化ケイ素、アルミナ、シリカなどの粉末を骨材として用いることができる。本発明の炭化ケイ素繊維構造体の見かけ密度は0.05～1.00g/cm³が好適で、0.10～0.50g/cm³がより好適である。見かけ密度は炭化ケイ素繊維構造体の重量(g)を構造体外表面が囲む体積(cm³)で除することで求めることができる。炭化ケイ素繊維構造体の見かけ密度が0.05g/cm³より小さいとフィルターなどの用途において強度が十分でなく、また、見かけ密度が1.00g/cm³より大きいとフィルターなどの用途において著しく流体の透過性が悪くなり好ましくない。

【0035】
【実施例】本発明を下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲は勿論下記実施例により限定されるものではない。実施例中の炭化ケイ素繊維構造体の圧縮強度は、材料試験器(商品名テンション、東洋ボールドウイン社製)により構造体を圧縮して行った際の最大応力を圧縮部の面積で除することで求めた。試料を圧縮する面積は、7.07cm²、ヘッドスピードは1mm/分とした。

【0036】<繊維密度の測定>実施例中の炭化ケイ素繊維の密度(真密度)は、JIS R 7601に記載された液置換法によって求めた。即ち、23°Cの蒸留水を浸漬液として用いて測定した。

【0037】<酸素含有量の測定>酸素含有率の測定は、LECO社製の酸素窒素分析装置TC-436により測定した。

【0038】<実施例1>

(1) 炭化ケイ素繊維の製造：繊維長6mm、比表面積1000m²/g、および繊維径13μmのピッチ系活性炭素繊維(商品名：リノベスA-10、大阪ガス社製)を、送風乾燥機中120°Cで5時間乾燥し、この乾燥繊維20gを、ケイ素粉末(試薬一級、和光純薬工業社製)60gと二酸化ケイ素粉末(試薬一級、和光純薬工業社製)130gとを乳鉢で十分に混合した粉体と良く混合し、この混合物を、管状炉に設置された内径64mmのムライト製炉心管中に150mmの長さにわたつ

て充填した。この炉心管内にアルゴンガス（純度99.99容量%）を500ミリリットル/分で流しながら、室温から900°Cまで3時間かけて昇温し、更に1350°Cまで1時間かけて昇温し、1350°Cに4時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。

【0039】この繊維と粉体の混合物を炉から取り出し、50リットルの水の中で攪拌器（商品名：アジター、シマザキ社製）により繊維と粉体を水に分散させた。この分散液を149μmの目孔のふるいを通して、繊維をふるい上に回収し、さらに流水で繊維を洗浄した。洗浄後の繊維は120°Cの送風乾燥機中で5時間乾燥した。回収された繊維の重量は25gであった。この繊維の平均繊維長は5mmで、繊維径は13μmであった。密度は、2.8g/cm³、酸素含有量は5.0%であった。

【0040】(2) 炭化ケイ素繊維の高密度化：この繊維20gと、ホウ素粉末（試薬：無定型、和光純薬工業社製）0.6gとを少量のメタノールを加えながら混合し、繊維にホウ素を担持させた。この繊維を内径200mmのグラファイト発熱管をそなえたタンマン炉に入れ、アルゴンガス（純度99.99容量%）を2.0リットル/分流しながら室温から1000°Cまで60分かけて昇温し、さらに1000°Cから2000°Cまで30分で昇温し、2000°Cを10分間保持し、さらに室温まで4時間かけて冷却した。密度は3.15g/cm³、酸素含有量は0.1%であった。

【0041】(3) 構造体の形成：この繊維を水20リットルに分散させ、さらに合成バルブ（商品名：SWP、三井化学社製）2.0gを加えて、手抄きシートモールド装置により直径160mmのシートを作製した。このシートを150°Cの送風乾燥機中で2時間乾燥した。このシートをシリカゾル（商品名：スノーテックス-OUP、日産化学社製）50重量部、アルミナゾル（商品名：アルミナゾル-100、日産化学社製）170重量部、水220重量部を混合した液に浸漬し、ブフナー上で余剰液を吸い取り105°Cで6時間乾燥させた。このシートを、電気炉で大気中、室温から1000°Cまで4時間で昇温し、1000°Cを1時間保ち、室温まで5時間で冷却した。このシートは、重量が22g、みかけ密度が0.15g/cm³であった。

【0042】<実施例2>黒鉛製の箱の中に5gの塊状一酸化ケイ素（住友スティックス社製）を敷き、その上に比表面積が1000m²/gのフェノール樹脂を原料とする活性炭素繊維からなる目付200g/m²のフェルト（商品名：クラクティブフェルトFT-300、クラレケミカル社製）を50×50mm（重量0.50g）に断裁したものを載せて、黒鉛製の蓋をかぶせた。これを内径70mmのアルミナ製炉心管を備えた管状炉に入れて、排気能力毎秒50リットルの油回転式真空ポンプを用いて炉心管内部を減圧しながら、室温から13

50°Cまで4時間で昇温した。1350°Cに達した時点でその温度を2時間保持し、6時間かけて室温まで冷却し、フェルトを取り出してその重量を測定したところ0.72gであった。

【0043】このフェルトをホウ素（試薬：無定型、和光純薬工業社製）1gをメタノールに分散させて100gとした分散液に浸漬した後、これを取り出して、余剰の液を吸い取り紙に吸わせて除去した。このフェルトをグラファイト製の板に載せて内径50mmのグラファイト発熱管を備えたタンマン炉に入れ、室温から1000°Cまで30分で昇温し、さらに2000°Cまで30分で昇温した。2000°Cに達した時点でその温度を10分間保持し、1700°Cまで2分間で冷却し、さらに室温まで3時間で冷却してフェルトを取り出した。この加熱操作は、アルゴン（99.9容量%）を炉内に毎分2.0リットル流しながら行った。加熱後のフェルトの重量は0.68gであった。繊維を取り出して密度と酸素含有量を測定した結果、密度は3.1g/cm³、酸素含有量は0.1%であった。

【0044】このフェルトに対して、SiC粉末10重量部、ホウ素粉末0.002重量部、フェノール樹脂0.002重量部（商品名タマノル531、荒川化学工業社製）をメタノール90重量部に分散させたものを含浸させ、フェルトを28メッシュの金網上に載せて過剰の液を取り除いた。このフェルトを105°Cの送風乾燥機中で3時間乾燥した。乾燥後のフェルトをグラファイト製の板に載せて内径50mmのグラファイト発熱管を備えたタンマン炉に入れ、室温から1000°Cまで30分で昇温し、さらに2000°Cまで30分で昇温した。2000°Cに達した時点でその温度を10分間保持し、1700°Cまで2分間で冷却し、さらに室温まで3時間で冷却してフェルトを取り出した。この加熱操作は、アルゴン（99.9容量%）を炉内に毎分2.0リットル流しながら行った。加熱後のフェルトの重量は1.30gで、密度が0.17g/cm³であった。

【0045】<実施例3>実施例1の(3)における構造体の形成において、炭化ケイ素繊維のシート(22g)にシリカゾルとアルミナゾルの混合液を含浸する代わりに、フェノール樹脂（商品名タマノル531、荒川化学工業社製）を20重量%濃度でメタノールに溶解したもの120gを含浸させ、105°Cの送風乾燥機で3時間乾燥させた。このシートの重量は46gであった。このシートを有効加熱域300×300×300mmの真空炉で、油拡散ポンプにより排気しながら、室温から1450°Cまで4時間かけて昇温し、その温度で1時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。この時のシートの重量は31gであった。このシートに32gのケイ素粉末（試薬：99%、325メッシュ、アルドリッヂ社製）をふりかけ、再び真空炉で、油拡散ポンプにより排気しながら、室温から1450°Cまで4時間

11

かけて昇温し、その温度で1時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。このシートの重量は58gであった。また、このシートの見かけ密度は0.41g/cm³であった。

【0046】<比較例1>（ホウ素存在下での熱処理を行わない場合）

繊維長6mm、比表面積1000m²/g、および繊維径13μmのピッチ系活性炭素繊維（商品名：リノベスA-10、大阪ガス社製）を、送風乾燥機中120°Cで5時間乾燥し、この乾燥繊維20gを、ケイ素粉末（試薬一級、和光純薬工業社製）60gと二酸化ケイ素粉末（試薬一級、和光純薬工業社製）130gとを乳鉢で十分に混合した粉体と良く混合し、この混合物を、管状炉に設置された内径6.4mmのムライト製炉心管中に150mmの長さにわたって充填した。この炉心管内にアルゴンガス（純度99.99容量%）を500ミリリットル/分で流しながら、室温から900°Cまで3時間かけて昇温し、更に1350°Cまで1時間かけて昇温し、1350°Cに4時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。この繊維と粉体の混合物を炉から取り出し、50リットルの水の中で攪拌器（商品名：アジャター、シマザキ社製）により繊維と粉体を水に分散させた。この分散液を149μmの目孔のふるいを通して、繊維をふるい上に回収し、さらに流水で繊維を洗浄した。洗浄後の繊維は120°Cの送風乾燥機中で5時間乾燥した。回収された繊維の重量は25gであった。この繊維の平均繊維長は5mmで、繊維径は13μmであった。この繊維20gを水20リットルに分散させ、さらに合成パルプ（商品名：SWP、三井化学社製）2.0gを加えて、手抄きシートモウルド装置により直径16.0mmのシートを作製した。このシートを150°Cの送風乾燥機中で2時間乾燥した。繊維の密度は2.8g/cm³、酸素含有量は5.1%であった。

【0047】このシートをシリカゾル（商品名：スノーテックス-SOUP、日産化学社製）50重量部、アルミニナゾル（商品名：アルミニナゾル-100、日産化学社製）170重量部、水220重量部を混合した液に浸漬し、ブフナー上で余剰液を吸い取り105°Cで6時間乾燥させた。このシートを、電気炉で大気中、室温から1000°Cまで4時間で昇温し、1000°Cを1時間保ち、室温まで5時間で冷却した。このシートは、重量が21g、厚さ7mmで直径が160mmであり、これらから求めたみかけ密度が0.15g/cm³であった。

12

【0048】<比較例2>（構造体の密度が低い場合）

実施例3において、炭化ケイ素繊維のシート（乾燥重量22g）にフェノール樹脂を20重量%濃度でメタノールに溶解したもの120gを含浸させる代わりに、同じ樹脂を10重量%濃度でメタノールに溶解したもの120gを含浸させ、105°Cの送風乾燥機で3時間乾燥させた。このシートの重量は34gであった。このシートを有効加熱域300×300×300mmの真空炉で、油拡散ポンプにより排気しながら、室温から1450°Cまで4時間かけて昇温し、その温度で1時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。この時のシートの重量は26gであった。このシートに14gのケイ素粉末（試薬：99%、325メッシュ、アルドリッヂ社製）をふりかけ、再び真空炉で、油拡散ポンプにより排気しながら、室温から1450°Cまで4時間かけて昇温し、その温度で1時間保持した。その後室温まで5時間かけて冷却した。このシートの重量は38gであった。また、このシートの見かけ密度は0.04g/cm³であった。

【0049】以上の実施例および比較例において作製した炭化ケイ素繊維構造体の圧縮強度を測定した結果を表1にまとめた。

表1 繊維構造体の見かけ密度と圧縮強度

【0050】

【表1】

	見かけ密度 g/cm ³	圧縮強度 kg/cm ²
実施例1	0.15	0.3
実施例2	0.17	0.4
実施例3	0.41	0.8
比較例1	0.15	0.1
比較例2	0.04	0.08

【0051】

【発明の効果】表1によれば、本発明の炭化ケイ素繊維構造体はいずれも良好な強度を示しているが、比較例1において作製した構造体は、構造体を処決する前の炭化ケイ素繊維の密度が低く、また、酸素含有量が高いため、強度の低下が著しい。また、比較例2においては、炭化ケイ素繊維の密度と酸素含有量は適切であるものの、結合剤の量が不十分なために構造体の密度が0.05よりも小さくなってしまい、十分な強度を持つに至らなかった。以上の実施例から明らかなように、本発明の炭化ケイ素繊維構造体は、これまでの技術では困難であった強度を持った構造体を製造することができる。